

УДК 676.022.62.954

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСИНЫ. 6. РАСТВОРЕНИЕ ОКИСЛЕННОГО ЛИГНИНА

© *Н.В. Каретникова, Р.З. Пен, В.Р. Пен*

Сибирский государственный технологический университет, Красноярск (Россия)

E-mail: repyakh@pop3.kts.ru

Рассмотрена ступенчатая делигнификация древесины, включающая генерирование перуксусной кислоты в варочном растворе, окисление компонентов древесины, экстракцию продуктов окисления. Установлена высокая эффективность щелочной экстракции.

Окислительная делигнификация древесины в системе «пероксид водорода–уксусная кислота–перуксусная кислота–вода–катализатор» включает три основных стадии: генерирование перуксусной кислоты; окисление лигнина перуксусной кислотой; растворение окисленного лигнина.

При одноступенчатой варке древесины все компоненты реакции смешиваются, нагреваются до заданной температуры и выдерживаются при этой температуре до достижения необходимой степени делигнификации. Такой варочный процесс имеет очевидное достоинство – простоту практической реализации. Вместе с тем он имеет ряд недостатков. Отметим два наиболее существенных:

а) оптимальные параметры каждой стадии различаются, вследствие чего при одноступенчатой варке невозможно подобрать условия, одинаково оптимальные для каждой стадии;

б) переходящие в раствор продукты окислительной деградации лигнина продолжают окисляться, бесполезно потребляя активный кислород.

В предыдущих сообщениях [1, 2] рассмотрена возможность оптимизации двух первых стадий – генерирования перуксусной кислоты и окисления лигнина (с одновременным растворением продуктов деградации лигнина).

Дальнейшие исследования показали, что водный раствор уксусной кислоты – далеко не лучший растворитель окисленного лигнина. Значительно легче продукты деградации лигнина растворяются в щелочах. Вследствие этого может оказаться целесообразным выделить стадии растворения окисленного лигнина в самостоятельную ступень обработки со своими оптимальными условиями, отличными от условий предыдущих ступеней.

Экспериментальная часть

Древесину ели делигнифицировали по трехступенчатому режиму.

В первой ступени готовили варочный раствор для окислительной стадии. Ледяную уксусную кислоту и 30%-ный водный раствор пероксида водорода смешивали в отношении 70:30 (по объему), прибавляли катализатор (вольфрамат натрия) до концентрации 0.1%, смесь оставляли на 2 ч при температуре 80°C. К концу реакции концентрация перуксусной кислоты в растворе составляла 7.6%, пероксида водорода – 4.9%.

Во второй ступени еловые опилки с крупностью 1...2 мм окисляли приготовленной смесью при жидкостном модуле 3 и температуре 80°C. Расход окислителя выбирали таким образом, что-

бы древесный остаток получился «недоваренным», с невысокой степенью окисления лигнина. Продукт промывали холодной водой и высушивали на воздухе. Выход окисленной древесины составил 71.5%.

Третью ступень – растворение продуктов окислительной деградации компонентов древесины – осуществляли по двум вариантам. В первом варианте порции окисленной древесины нагревали с водой, ледяной уксусной кислотой и их смесями в разных соотношениях при жидкостном модуле 6 и температуре 80°C в течение 3 ч. Во втором варианте окисленную древесину нагревали с водными растворами гидроксида натрия при гидромодуле 6. При этом варьировали условия обработки: концентрацию гидроксида натрия – от 20 до 40 г/л, температуру – от 40 до 80°C, продолжительность – от 0.5 до 3 ч. Твердые остатки промывали водой, высушивали и определяли выход по отношению к окисленной древесине.

Опыты дублировались. Относительная среднеквадратичная погрешность средних значений выхода 1.12%.

Обсуждение результатов

На рисунке 1 показано изменение выхода твердого древесного остатка после третьей ступени варки с водными растворами уксусной кислоты в зависимости от концентрации кислоты. Во всех случаях третью ступень продолжали до полного растворения веществ, способных растворяться в заданных условиях. Из рисунка видно, что хуже всего продукты окисления экстрагируются концентрированной кислотой. Разбавление водой несколько улучшает растворимость, но эффект невелик. Степени извлечения окисленных продуктов водой и растворами уксусной кислоты с концентрацией до 50% различаются незначительно. В целом делигнификация слабо окисленной древесины в кислой среде прошла неудовлетворительно, точка сепарирования не достигнута ни в одном из опытов.



Рис. 1. Зависимость растворимости продуктов окисления от концентрации уксусной кислоты

Та же окисленная древесина значительно эффективнее делигнифицируется водными растворами гидроксида натрия. Динамика растворения при разных температурах и концентрациях щелочи показана на рисунке 2. При всех режимах основная масса окисленных продуктов извлекается из древесного остатка в течение первых 30 мин. Повышение как концентрации щелочи с 20 до 40 г/л, так и температуры от 40 до 80°C несколько увеличивает скорость и глубину процесса, однако величина этого эффекта сравнительно невелика. Во всех случаях при щелочной экстракции древесный остаток частично или полностью разделился на волокна.

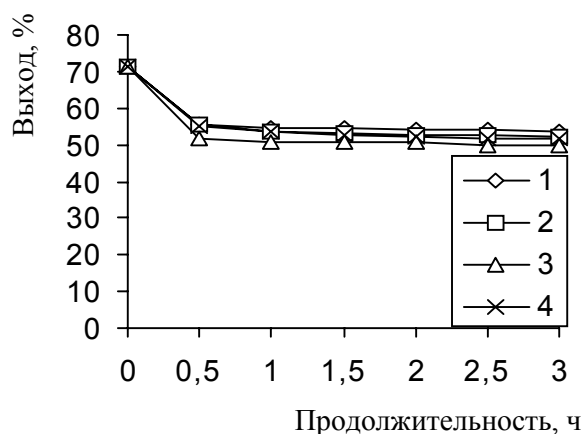


Рис. 2. Зависимость растворимости продуктов окисления от температуры (T , °C) и концентрации гидроксида натрия (C , г/л): 1 – T 40, C 40; 2 – T 60, C 40; 3 – T 80, C 40; 4 – T 80, C 20

Выводы

Выделение стадии щелочной экстракции продуктов окислительной деградации лигнина в са-

мостоятельную ступень позволяет снизить расход пероксида водорода на стадии окисления древесины перексусной кислотой.

Отрицательным последствием щелочной экстракции окисленных продуктов является снижение выхода технической целлюлозы из-за удаления части полисахаридов лигноуглеводного комплекса древесины.

Список литературы

1. Каретникова Н.В., Пен Р.З., Пен В.Р. Низкотемпературная окислительная делигнификация древесины.
4. Оптимизация состава варочного раствора // Химия растительного сырья. 1999. №2. С. 41–44.
2. Каретникова Н.В., Пен Р.З., Пен В.Р. Низкотемпературная окислительная делигнификация древесины.
5. Оптимизация пероксидной варки. // Химия растительного сырья. 1999. №2. С. 45–47.

Поступило в редакцию 28.05.1999.